

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月21日 (21.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/042112 A1(51) 国際特許分類⁷: C23C 16/16, H01L 21/28, 21/285

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014152

(22) 国際出願日: 2003年11月6日 (06.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-322924 2002年11月6日 (06.11.2002) JP(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED)
[JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 波多野達夫 (HATANO, Tatsuo) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP). 山崎英亮 (YAMASAKI, Hideaki) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロンAT株式会社内 Yamanashi (JP).

(74) 代理人: 鈴江 武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.); 〒100-0013 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 鈴榮特許総合法律事務所内 Tokyo (JP).

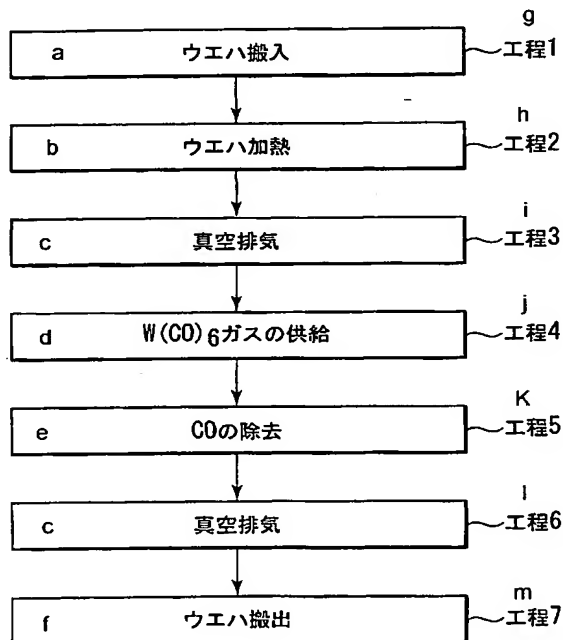
(81) 指定国(国内): CN, KR, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: CVD METHOD USING METAL CARBONYL GAS

(54) 発明の名称: 金属カルボニルガスを使用するCVD方法



a...WAFER INTRODUCTION
b...WAFER HEATING
c...VACUUM EVACUATION
d...SUPPLY OF W(CO)₆ GAS
e...REMOVAL OF CO
f...WAFER WITHDRAWAL

g...STEP 1
h...STEP 2
i...STEP 3
j...STEP 4
K...STEP 5
L...STEP 6
m...STEP 7

(57) Abstract: A CVD method for forming a certain metal film on a substrate to be processed using a metal carbonyl gas is carried out by repeating a supplying step (S4) and a removing step (S5) many times. In the supplying step (S4), the substrate is substantially kept heated at a first temperature and the metal carbonyl gas is supplied into a vacuum chamber while exhausting the vacuum chamber at a first exhausting power. In the removing step (S5) following the supplying step, the supply of the metal carbonyl gas is stopped and the vacuum chamber is quickly exhausted at a second exhausting power which is sufficiently higher than the first exhausting power, thereby removing a decomposed gas formed through decomposition of the metal carbonyl gas.

(57) 要約: 金属カルボニルガスを用いて被処理基板上に所定の金属膜を形成するCVD方法は、供給工程(S4)と除去工程(S5)とを多数回繰り返して行う。供給工程(S4)では、基板を実質的に第1温度に加熱した状態で、真空チャンバ内を第1排気能力で排気しながら、真空チャンバ内に金属カルボニルガスを供給する。除去工程(S5)では、供給工程に引続いて、金属カルボニルガスの供給を停止する一方、真空チャンバ内を第1排気能力よりも十分に高い第2排気能力で急速排気することにより、金属カルボニルガスの分解により生成された分解ガスを除去する。

WO 2004/042112 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

金属カルボニルガスを使用するCVD方法

技術分野

本発明は金属カルボニルガスを使用して被処理基板にタングステン(W)などの金属膜を形成するCVD(Chemical Vapor Deposition)方法に関し、特に、半導体デバイスを製造する半導体処理において利用されるCVD方法に関する。

ここで、半導体処理とは、半導体ウエハやLCD(Liquid crystal display)やFPD(Flat Panel Display)用のガラス基板などの被処理基板上に半導体層、絶縁層、導電層などを所定のパターンで形成することにより、該被処理基板上に半導体デバイスや、半導体デバイスに接続される配線、電極などを含む構造物を製造するために実施される種々の処理を意味する。

背景技術

半導体デバイスにおいて、配線構造の配線材料或いは相互拡散バリアの材料などとしてW(タングステン)が使用される。例えば、この場合、W膜は、被処理基板である半導体ウエハ上の層間絶縁膜内に形成されたコンタクトホールやビアホール内を埋め込むように、或いはこれらのホールの内面を覆うように形成される。

W膜の形成方法として、従来はPVD(Physical Vapor Deposition)、典型的にはスパッタリングが用いられてきた。しかし、PVDでは近年のデバイスの微細化による高カバレージに対応することが困難である。このような理由から、近

年は、W膜の形成方法として、デバイスの微細化に十分対応可能なCVDが用いられている。

例えば、W膜をCVDで形成するための処理ガスとして、六フッ化タングステン(WF₆)及び還元ガスであるH₂ガスが使用される。この場合、処理ガスは、ウエハ上でWF₆ + 3H₂ → W + 6HFの反応を行い、これにより、ウエハ上にW膜が形成される。しかし、近年、デザインルールの微細化が益々進んでおり、このようなF含有ガスを使用するとゲート酸化膜の膜質にFが悪影響を与えデバイスの故障を生じる。

一方、下記の特許文献1、2、3には、W膜をCVDで形成するため、Fを含有しない処理ガスとして有機化合物ガスであるタングステンカルボニル(W(CO)₆)を使用することが記載される。また、下記の特許文献1には、W(CO)₆のような金属カルボニルを用いてCVDにより金属膜を形成することが記載される。更に、下記の特許文献4には、W(CO)₆を用いてCVDにより半導体デバイスにW膜を形成することが開示される。W(CO)₆のような金属カルボニルは、WF₆のようなFによるデバイスへの悪影響が生じないため、CVDのソースガスとして有望である。

特許文献1：特開平20225670号公報

特許文献2：特開平4-173976号公報

特許文献3：特開平4-27136号公報

特許文献4：特開2002-124488号公報

非特許文献1：J. Vac. Sci. Technol., 14(2), Mar/Apr, 1996,

pp. 415-424

しかしながら、 $W(CO)_6$ のような金属カルボニルの使用には問題点がある。即ち、ような金属カルボニルガスの分解時に発生するCOは金属との親和性が強い。このため、COは下地表面に吸着され、不純物として金属膜中に取り込まれやすく、これにより金属膜の電気抵抗を高くする（非特許文献1の417ページ右欄参照）。そのため、現状では、 $W(CO)_6$ のような金属カルボニルはCVDソースガスとして有望視されながらも十分に実用化されていない。

発明の開示

本発明の目的は、金属カルボニルガスを使用するCVD方法において、金属カルボニルガスの分解により発生するCOなどの分解ガスによる悪影響を生じさせずに電気抵抗の低い金属膜を被処理基板上に形成することにある。

本発明の第1の視点は、金属カルボニルガスを用いて被処理基板上に所定の金属膜を形成するCVD方法であって、

前記基板を収納する真空チャンバ内を真空圧力に設定すると共に、前記真空チャンバ内で前記基板を前記金属カルボニルガスが分解する第1温度に加熱する準備工程と、

前記基板を実質的に前記第1温度に加熱した状態で、前記真空チャンバ内を第1排気能力で排気しながら、前記真空チャンバ内に前記金属カルボニルガスを供給する供給工程と、

前記供給工程に引続いて、前記金属カルボニルガスの供給を停止する一方、前記真空チャンバ内を前記第1排気能力よりも十分に高い第2排気能力で急速排気することにより、前

記金属カルボニルガスの分解により生成された分解ガスを除去する除去工程と、

前記供給工程と前記除去工程とを多数回繰り返す工程と、を具備する。

本発明の第2の視点は、金属カルボニルガスを用いて被処理基板上に所定の金属膜を形成するCVD方法であって、

前記基板を収納する真空チャンバ内を真空圧力に設定すると共に、前記真空チャンバ内で前記基板を前記金属カルボニルガスが分解する第1温度に加熱する準備工程と、

前記基板を実質的に前記第1温度に加熱した状態で、前記真空チャンバ内を第1排気能力で排気しながら、前記真空チャンバ内に前記金属カルボニルガスを供給する供給工程と、

前記供給工程に引続いて、前記金属カルボニルガスの供給を停止する一方、前記真空チャンバ内を第2排気能力で排気しながら、前記真空チャンバ内にパージガスを供給してパージすることにより、前記金属カルボニルガスの分解により生成された分解ガスを除去する除去工程と、

前記供給工程と前記除去工程とを多数回繰り返す工程と、を具備する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施形態に係るCVD装置を模式的に示す図。

図2は、本発明の一実施形態に係るCVD方法を示すフローチャート。

図3A及び図3Bは、従来のCVD方法の成膜状態を説明

するための模式図。

図 4 A 乃至図 4 D は、本発明の一実施形態に係る C V D 方法の成膜状態を説明するための模式図。

図 5 は、本発明の他の実施形態に係る C V D 装置を模式的に示す図。

図 6 は、異なる条件で形成された W 膜の比抵抗を示すグラフ。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施形態について図面を参照して説明する。なお、以下の説明において、略同一の機能及び構成を有する構成要素については、同一符号を付し、重複説明は必要な場合にのみ行う。

図 1 は、本発明の一実施形態に係る C V D 装置を模式的に示す図である。この成膜装置 100 は、気密に構成された略円筒状の真空チャンバ（処理室）1 を有する。処理室 1 内には、被処理基板であるウエハ W を水平に支持するためのサセプタ 2 が配設される。サセプタ 2 は、その中央下部に設けられた円筒状の支持部材 3 により支持される。

サセプタ 2 の外縁部にはウエハ W をガイドするためのガイドリング 4 が配設される。なお、ウエハ W のためのガイドは、サセプタ 2 の表面を座ぐることにより形成することもできる。サセプタ 2 には抵抗加熱型のヒータ 5 が埋め込まれる。ヒータ 5 はヒータ電源 6 から給電されることによりサセプタ 2 を加熱し、その熱で被処理基板であるウエハ W を加熱する。この熱により W (C O) 。ガスが熱分解される。この際、サセ

プラタ 2 は成膜に都合の良い 300 ~ 600 °C の所定の温度に加熱される。ヒータ電源 6 にはコントローラ（図示せず）が接続される。このコントローラにより、温度センサ（図示せず）の信号に応じてヒータ 5 の出力が制御される。また、処理室 1 の壁にもヒータ（図示せず）が埋め込まれる。このヒータにより、処理室 1 の壁が 40 ~ 80 °C 程度に加熱される。

処理室 1 の天壁 1 a には、シャワーヘッド 10 が配設される。シャワーヘッド 10 の下部のシャワープレート 10 a にはサセプラタ 2 に向けてガスを吐出するための多数のガス吐出孔 11 が形成される。シャワーヘッド 10 の上端には、処理ガス、例えば W (CO)。ガスを供給する配管 12 が接続される。シャワーヘッド 10 の内部には、処理ガスを拡散させるための空間部 10 c が形成される。ガス吐出孔 11 は空間部 10 c に連通し、処理ガスを均一に処理室 1 内に供給する。また、シャワープレート 10 a には、シャワーヘッド 10 内での W (CO)。ガスの分解を防止するため、例えば同心円状の冷媒流路 10 b が形成される。冷媒供給源（図示せず）からこの冷媒流路 10 b に冷却水などの冷媒が供給され、シャワープレート 10 a が 20 ~ 100 °C に制御される。

配管 12 の他端は、成膜原料である固体状の W (CO)。原料 S が収容された成膜原料容器 13 に挿入される。また、容器 13 には、キャリアガス配管 14 も挿入される。キャリアガス供給源 15 から、配管 14 を介して、キャリアガスとして例えば Ar ガスが成膜原料容器 13 に吹き込まれる。キャリアガスの供給により、原料容器 13 内の固体状の W (C

Ｏ）。原料Ｓが昇華してＷ（ＣＯ）。ガスとなる。Ｗ（ＣＯ）。ガスは、キャリアガスにキャリされて配管１２を介してシャワーヘッド１０へ供給され、空間部１０ｃで拡散され、ガス吐出孔１１を介して処理室１へ供給される。

配管１４にはマスフローコントローラ１６とその前後のバルブ１７とが配設される。また、配管１２には例えばＷ（ＣＯ）。ガスの量に基づいてその流量を把握するための流量計４５とその前後バルブ１７が配設される。配管１２の流量計４５の下流側には、プリフローライン４１が接続される。プリフローライン４１は後述する排気管２４に接続される。プリフローライン４１には、Ｗ（ＣＯ）。ガス配管１２との分岐部の直下流にバルブ４２が配設される。配管１２、１４、４１の周囲にはヒータ（図示せず）が配設される。このヒータは、Ｗ（ＣＯ）。ガスの固化しない温度、例えば２０～１００℃、好ましくは２５～６０℃に制御される。

一方、配管１２にパージガス配管１８が接続される。パージガス配管１８の他端はパージガス供給源１９に接続される。パージガス供給源１９は、パージガスとして、例えばＡｒガス、Ｈｅガス、Ｎ₂ガスなどの不活性ガスやＨ₂ガスなどを供給する。なお、パージガス配管１８にはマスフローコントローラ２０及びその前後のバルブ２１が配設される。

マスフローコントローラ１６、２０、バルブ１７、２１、４２はコントローラ４０によって制御される。これにより、キャリアガス、Ｗ（ＣＯ）。ガス及びパージガスの供給・停止及びこれらの流量が制御される。Ｗ（ＣＯ）。ガス流量を

把握するための流量計 45 もコントローラ 40 に接続される。コントローラ 40 は、所望の W (CO)。ガス流量値が得られるように、流量計 45 の値に基づいてキャリアガスのマスフローコントローラ 16 を制御する。

処理室 1 の底壁 1b の中央部には円形の開口部 22 が形成される。底壁 1b にはこの開口部 22 と連通し、下方に向けて突出する排気室 23 が配設される。排気室 23 の側面には排気管 24 が接続される。排気管 24 には、処理室 1 内の圧力及び排気能力を調整するバルブ 25a 及び高速真空ポンプ 25b を含む排気装置 25 が接続される。排気装置 25 を作動させることにより処理室 1 内を所定の真空度まで高速に減圧することが可能となる。

サセプタ 2 には、ウエハ W を支持して昇降させるための 3 本 (2 本のみ図示) の支持ピン 26 が配設される。支持ピン 26 はサセプタ 2 の表面に対して突没可能に配設される。支持ピン 26 の下端部は支持板 27 に固定される。支持ピン 26 は、エアシリンダなどの駆動機構 28 により支持板 27 を介して昇降される。

処理室 1 の側壁には、成膜装置 100 に隣接する搬送室 (図示せず) との間でウエハ W の搬入出を行うための搬入出口 29 が形成される。搬入出口 29 は、ゲートバルブ 30 によって開閉される。

図 2 は、このような成膜装置を用いて W 膜を形成する、本発明の一実施形態に係る CVD 方法を示すフローチャートである。まず、ゲートバルブ 30 を開にして搬入出口 29 から

ウエハWを処理室1内に搬入し、サセプタ2上に載置する（工程S1）。次に、ヒータ5によりサセプタを加熱してその熱によりウエハWを300～600℃に加熱する（工程S2）。また、排気装置25により処理室1内を排気して、処理室1内の圧力を所定の圧力、例えば6.7Pa以下に真空排気する（工程S3）。その後、ウエハW上に形成された下地膜の表面にW膜を堆積する。W膜の堆積は、W(CO)₆の供給工程（工程S4）とCOの除去工程（工程S5）とを用いて行う。

W(CO)₆の供給工程（工程S4）では、成膜原料容器13に收容された固体状のW(CO)₆原料Sにキャリアガス、例えばArガスを吹き込み、W(CO)₆原料Sを昇華させる。そして、生成したW(CO)₆ガスをキャリアガスによりキャリアさせて配管12及びシャワーヘッド10を経て処理室1内に導入する。工程S4中、排気装置25を第1排気速度（第1排気能力）で運転し、処理室1内を排気する。この際、真空ポンプ25bを、工程S3と同じ出力で動作させる一方、バルブ25aを調整することにより、必要な第1排気能力を得る。

ウエハW表面に所定時間W(CO)₆ガスを供給した後、COの除去工程（工程S5）に移行する。COの除去工程（工程S5）では、W(CO)₆ガスの供給を止める（キャリアガスの供給を止める）と共に、排気装置25を、上述の第1排気速度よりも十分に高い第2排気速度（第2排気能力）で運転し、処理室1内を急速排気する。この際、真空ポ

ンプ 25 b を、工程 S 4 と同じ出力で動作させる一方、バルブ 25 a を調整することにより、必要な第 2 排気能力を得る。これにより、 $W(CO)_6$ ガスの分解により生じた CO ガスを処理室 1 から除去する。なお、第 2 排気能力は記第 1 排気能力の望ましくは 3 ～ 700 倍、より望ましくは 3 ～ 100 倍である。700 倍以上の排気能力差が得られるポンプはコスト高であり、好ましくない。排気ポンプの排気能力としては 10000 L / sec 以下が好ましい。

$W(CO)_6$ の供給工程（工程 S 4）と CO の除去工程（工程 S 5）とを繰り返す回数は形成される W 膜の最終的な厚さに依存するが、通常、少なくとも 10 回以上繰り返す。この際、 $W(CO)_6$ ガスの供給、停止、及び流量の制御、排気装置 25 のバルブ 25 a の調整は、コントローラ 40 が予め入力された所定のプログラムに従って行う。

従来の方法では、W 膜の最終的な厚さに至るまで処理室内に $W(CO)_6$ ガスを連続的に供給する。この場合、図 3 A 及び図 3 B に示すように、まず、ウエハ W 上の下地膜の表面に $W(CO)_6$ ガスが到達する（図 3 A）。そこで $W(CO)_6$ ガスが分解し、分解した CO が短時間で W が吸着すべきサイトに吸着する（図 3 B）。これにより、W 膜に CO が取り込まれて電気抵抗が高くなり、膜質が劣化してしまう。

これに対して、本発明の実施形態においては、ウエハ W に対する $W(CO)_6$ ガスの供給と $W(CO)_6$ ガスが分解して生成した CO ガスの高速排気による除去とを交互的に行う。この場合、工程 S 4 では、図 4 A 及び図 4 B に示すように、

ウェハW上の下地膜の表面にW(CO)₂ガスが到達し、分解したCOが短時間でWが吸着すべきサイトに吸着する。しかし、工程S5において、図4Cに示すように、高速排気によりCOが速やかに除去される。そして、図4Dに示すように、次のW(CO)₂ガスの供給されると、COが除去された吸着サイトにW(CO)₂が吸着する。このような工程を繰り返して所定の膜厚のW膜を形成するため、CO取り込みによる膜質の低下を防ぐことができる。

工程S4において、処理室1内の圧力は0.10～666.7Paであることが望ましい。この圧力が666.7Paを超えるとW膜の膜質が低下するおそれがある。一方、この圧力が0.10Pa未満では成膜レートが低くなりすぎる。また、W(CO)₂ガスのレジデンスタイムは、100sec以下であることが好ましい。W(CO)₂ガス流量は、0.01～5L/min程度が好ましい。

COガスの除去の際には、上記のような高速排気を行う代わりに、処理室1を真空排気しながらパージガス供給源19からパージガスを導入するようにしてもよい。この場合、W(CO)₂の供給工程(工程S4)とCOの除去工程(工程S5)とにおいて、排気装置25の排気能力を実質的に一定に維持し、ガスの切り替えるだけで必要な工程を行うことができる。なお、パージガスとしては、供給工程(工程S4)において、W(CO)₂ガスと共に処理室1内に供給したキャリアガスと同じガスを使用することができる。

パージガス導入の際は、処理室1内の圧力が成膜ガス導入

時と同じ程度の圧力になるように排気を行うことが好ましい。このため、例えば、単位時間あたりの総ガス供給量及び排気量を供給工程（工程 S 4）と除去工程（工程 S 5）とで同じとすることができる。しかし、COガスの除去を効果的に行うため、バルブ 25 a をフルオープン（真空ポンプ 25 b を一定の出力で動作させた状態で）にして排気装置 25 の排気能力を高めてもよい。このようにパージガスを導入することにより、吸着した CO をより速やかに追い出すことが可能となる。

また、CO の除去工程（工程 S 5）において、上述のように、一定時間高速排気を行った後、高速排気しながらパージガスを導入するようにしてもよい。この場合、パージの際に処理室 1 内の圧力が供給工程（工程 S 4）と同じ程度の圧力となるようにすることが好ましい。

W (CO) の吸着は相対的に低温のほうが生じやすく、CO の脱離は相対的に高温のほうが生じやすい。従って、W (CO) のガス供給の際にはウエハ W を相対的に低温にし、CO 除去の際にはウエハ W を相対的に高温にすることが好ましい。例えば、W (CO) のガス供給の際のウエハ温度を 100 ~ 400 °C 程度にし、CO 除去の際のウエハ温度を 300 ~ 600 °C 程度とすることにより、良好な成膜処理を行うことができる。この場合、ウエハ温度を短時間で切り替える必要があるため、サセプタ 2 としては熱伝導性の高い AlN などを用い、且つ極力薄くすることが好ましい。また、加熱源として抵抗加熱型のヒータ 5 の代わりにランプ加熱式の加

熱源を用いれば、ウェハ温度を短時間で変化させることができる。

W (CO) の供給工程 (工程 S 4) において、W (CO) ガスの 1 回の供給量は、W 膜の厚さ 2 nm 以下に相当することが好ましい。1 回に成膜する厚さがこの程度であれば生成した CO が取り込まれる量が少ない。より好ましくは W 膜の厚さ 1.1 nm 以下に相当することである。

CO の除去工程 (工程 S 5) の 1 回あたりの時間は 2 秒 ~ 60 秒であることが好ましい。この時間が 2 秒以上であれば、ウェハ W 上から CO を有効に除去することができる。より好ましくは 3 秒以上であり、3 秒以上であればウェハ W 上から CO をほぼ除去することができる。一方、この時間が、60 秒を越えると、処理効率が低下する。

CO の除去工程 (工程 S 5) の 1 回あたりの排気量は 30 L ~ 300 L あることが好ましい。より望ましくは、この排気量は、40 L、更には 45 L 以上である。30 L 未満では、CO を有効に除去することができない。300 L を越えると、排気能力が高い排気装置 (高価) を使用する必要がある、或いは排気に時間が掛るようになるという問題が生じる。

なお、キャリアガスとして、Ar ガスに限らず他の不活性ガスを用いてもよい。また、キャリアガスは、処理ガスの温度を低く抑制することができるガスであることが好ましい。このようなガスとしては、N₂ ガス、H₂ ガス、He ガスが例示される。

図 2 に戻り、このようにして、W 膜の成膜が終了後、真空

排気を行って処理室 1 内の残留ガスを排出する（工程 S 6）。この際、ポストフローとしてパージガス供給源 1 9 からパージガスを流してもよい。そして、ゲートバルブ 3 0 を開にして搬入出口 2 9 からウエハ W を搬出する（工程 S 7）。

図 5 は、本発明の他の実施形態に係る C V D 装置を模式的に示す図である。この成膜装置 1 0 0 ' は、基本構造は図 1 と同じであるが、還元ガスが供給可能な点のみが図 1 の装置とは異なっている。即ち、配管 1 2 に還元ガス配管 3 1 が接続され、この還元ガス配管 3 1 の他端は還元ガス供給源 3 2 に接続される。還元ガス供給源 3 2 は、還元ガスとして、例えば H_2 ガス、 SiH_4 ガスなどを供給する。

還元ガス配管 3 1 にはマスフローコントローラ 3 3 及びその前後のバルブ 3 4 が配設される。また、マスフローコントローラ 3 3 の下流側にはプリフローライン 4 3 が接続される。このプリフローライン 4 3 はプリフローライン 4 1 に接続される。プリフローライン 4 3 には、還元ガス配管 3 1 との分岐部の直下流にバルブ 4 4 が配設される。マスフローコントローラ 3 3、バルブ 3 4、4 4 もコントローラ 4 0 により制御され、還元ガスの供給、停止、及び流量がコントローラ 4 0 により制御される。

このような図 5 に示す成膜装置を用いて W 膜を形成する場合には、図 2 に示す C O の除去工程（工程 S 5）において、還元ガス供給源 3 2 から還元ガスを供給する。これにより、吸着した W（C O）の分解及び C O の除去が促進され、より一層成膜レートを上昇させることができる。

図 1 の装置を用い、異なる条件で W 膜を形成する実験を行った。実験において、処理室 1 内の圧力を 66.7 Pa とし、ウエハ温度を 440 °C に設定し、以下の 6 つの成膜条件で厚さ 30 nm 程度の W 膜を形成した。

[条件 1]

ガス流量 0.5 L/min で連続的に W(CO)₆ ガスを供給して 35 nm の W 膜を形成した。

[条件 2]

ガス流量 0.5 L/min で 1.5 秒間に亘って W(CO)₆ ガスを供給した (厚さ 0.16 nm の W 膜に相当)。引続いて、W(CO)₆ ガスを停止して、5 秒間に亘って 150 L/sec の排気速度で高速真空排気を行った。このような供給と急速排気とを 190 回繰り返して 30 nm の W 膜を形成した。

[条件 3]

ガス流量 0.5 L/min で 1.5 秒間に亘って W(CO)₆ ガスを供給した (厚さ 0.16 nm の W 膜に相当)。引続いて、W(CO)₆ ガスを停止して、3 秒間に亘って Ar ガス流量 0.5 L/min でパージを行った (排気速度 15.3 L/sec)。このような供給とパージとを 190 回繰り返して 30 nm の W 膜を形成した。

[条件 4]

ガス流量 0.5 L/min で 1.5 秒間に亘って W(CO)₆ ガスを供給した (厚さ 0.17 nm の W 膜に相当)。引続いて、W(CO)₆ ガスを停止して、5 秒間に亘って A

r ガス流量 0.5 L/min でページを行った（排気速度 15.3 L/sec ）。このような供給とページとを 190 回繰り返して 32 nm の W 膜を形成した。

[条件 5]

ガス流量 0.5 L/min で 1.5 秒間に亘って W (CO)。₆ ガスを供給した（厚さ 0.16 nm の W 膜に相当）。引続いて、W (CO)。₆ ガスを停止して、10 秒間に亘って Ar ガス流量 0.5 L/min でのページを行った（排気速度 15.3 L/sec ）。このような供給とページとを 190 回繰り返して 30 nm の W 膜を形成した。

[条件 6]

ガス流量 0.5 L/min で 1.5 秒間に亘って W (CO)。₆ ガスを供給した（厚さ 0.16 nm の W 膜に相当）。引続いて、W (CO)。₆ ガスを停止して、5 秒間に亘って 150 L/sec の排気速度での高速真空排気し、更に引続いて、5 秒間に亘って Ar ガス流量 0.5 L/min でページを行った（排気速度 15.3 L/sec ）。このような供給と急速排気とページとを 190 回繰り返して 30 nm の W 膜を形成した。

図 6 は、これら条件で形成された W 膜の比抵抗を示すグラフである。図 6 に示すように、連続的に W 膜を形成する条件 1 では W 膜の比抵抗が $300 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。これに対し、本発明の実施形態に係る条件 2、3、4、5、6 ではいずれも W 膜の比抵抗が条件 1 よりも十分に低いものであった。即ち、これにより、本発明の実施形態により、比抵抗の低い

良好な膜質が得られることが確認された。

条件 3、4、5 では、A r パージによる C O 除去の時間として夫々 3、5、10 秒を使用した。図 6 に示すように、C O 除去の時間が長いほど W 膜の比抵抗が低くなった。また、C O 除去時間が同じ 10 秒でも、パージのみの条件 5 よりも、真空排気の後にはパージを行った条件 6 のほうが W 膜の抵抗が低くなった。

上記実施形態では、金属カルボニルガスとして W (C O)₆ ガスを用いて W 膜を形成する場合について例示している。しかし、金属カルボニルガスとしては、W (C O)₆、N i (C O)₄、M o (C O)₆、C o₂ (C O)₈、R h₄ (C O)₁₂、R e₂ (C O)₁₀、C r (C O)₆、R u₃ (C O)₁₂ からなる群から選択される少なくとも 1 種のガスとすることができる。これらのガスを単独で使用した場合には、W、N i、M o、C o、R h、R e、C r、R u の金属膜を夫々形成することができる。

また、上記実施形態では、被処理基板として半導体ウエハを例示している。しかし、被処理基板としては、L C D や F P D 用のガラス基板も使用することができる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、被処理基板に対する金属カルボニルガスの供給と金属カルボニルガスが分解して生成した C O などの分解ガスの除去とを交互的に行う。このため、C O などの分解ガスが金属膜に吸着しても速やかに除去され、C O などの分解ガスの膜中への取り込みが低減される。従って、電気抵

抗の低い良質な金属膜を形成することができる。

請 求 の 範 囲

1. 金属カルボニルガスを用いて被処理基板上に所定の金属膜を形成するCVD方法であって、

前記基板を収納する真空チャンバ内を真空圧力に設定すると共に、前記真空チャンバ内で前記基板を前記金属カルボニルガスが分解する第1温度に加熱する準備工程と、

前記基板を実質的に前記第1温度に加熱した状態で、前記真空チャンバ内を第1排気能力で排気しながら、前記真空チャンバ内に前記金属カルボニルガスを供給する供給工程と、

前記供給工程に引続いて、前記金属カルボニルガスの供給を停止する一方、前記真空チャンバ内を前記第1排気能力よりも十分に高い第2排気能力で急速排気することにより、前記金属カルボニルガスの分解により生成された分解ガスを除去する除去工程と、

前記供給工程と前記除去工程とを多数回繰り返す工程と、を具備する。

2. 請求の範囲1に記載の方法において、

前記第2排気能力は前記第1排気能力の3～700倍である。

3. 請求の範囲1に記載の方法において、

前記除去工程は、前記急速排気に引続いて前記真空チャンバ内にパージガスを供給してパージする工程を更に具備する。

4. 金属カルボニルガスを用いて被処理基板上に所定の金属膜を形成するCVD方法であって、

前記基板を収納する真空チャンバ内を真空圧力に設定する

と共に、前記真空チャンバ内で前記基板を前記金属カルボニルガスが分解する第1温度に加熱する準備工程と、

前記基板を実質的に前記第1温度に加熱した状態で、前記真空チャンバ内を第1排気能力で排気しながら、前記真空チャンバ内に前記金属カルボニルガスを供給する供給工程と、

前記供給工程に引続いて、前記金属カルボニルガスの供給を停止する一方、前記真空チャンバ内を第2排気能力で排気しながら、前記真空チャンバ内にパージガスを供給してパージすることにより、前記金属カルボニルガスの分解により生成された分解ガスを除去する除去工程と、

前記供給工程と前記除去工程とを多数回繰り返す工程と、を具備する。

5. 請求の範囲4に記載の方法において、

前記第1及び第2排気能力は実質的に同じである。

6. 請求の範囲4に記載の方法において、

前記金属カルボニルガスは金属カルボニルとキャリアガスとを含み、前記パージガスは前記キャリアガスと同じガスからなる。

7. 請求の範囲1または4に記載の方法において、

前記除去工程において、前記基板を前記第1温度よりも高い第2温度に加熱する。

8. 請求の範囲1または4に記載の方法において、

前記供給工程と前記除去工程とを繰り返す回数は10回以上である。

9. 請求の範囲1または4に記載の方法において、

前記除去工程の時間が2秒～60秒である。

10. 請求の範囲9に記載の方法において、

前記除去工程の排気量が30L～300Lである。

11. 請求の範囲1または4に記載の方法において、

前記除去工程において、前記真空チャンバ内に還元ガスを供給する。

12. 請求の範囲1または4に記載の方法において、

前記供給工程における前記金属カルボニルガスの供給量が、前記金属膜の厚さ2nm以下に相当する。

13. 請求の範囲1または4に記載の方法において、

前記金属カルボニルガスは、 $W(CO)_6$ 、 $Ni(CO)_4$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $Cr(CO)_6$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ からなる群から選択される少なくとも1種のガスである。

14. 請求の範囲13に記載の方法において、

前記金属カルボニルガスは $W(CO)_6$ ガスであり、前記第1温度は300～600℃である。

15. 請求の範囲3または4に記載の方法において、

前記真空チャンバ内に前記パージガスを供給する際の、単位時間あたりの総ガス供給量及び排気量は、前記供給工程と同じである。

1/5

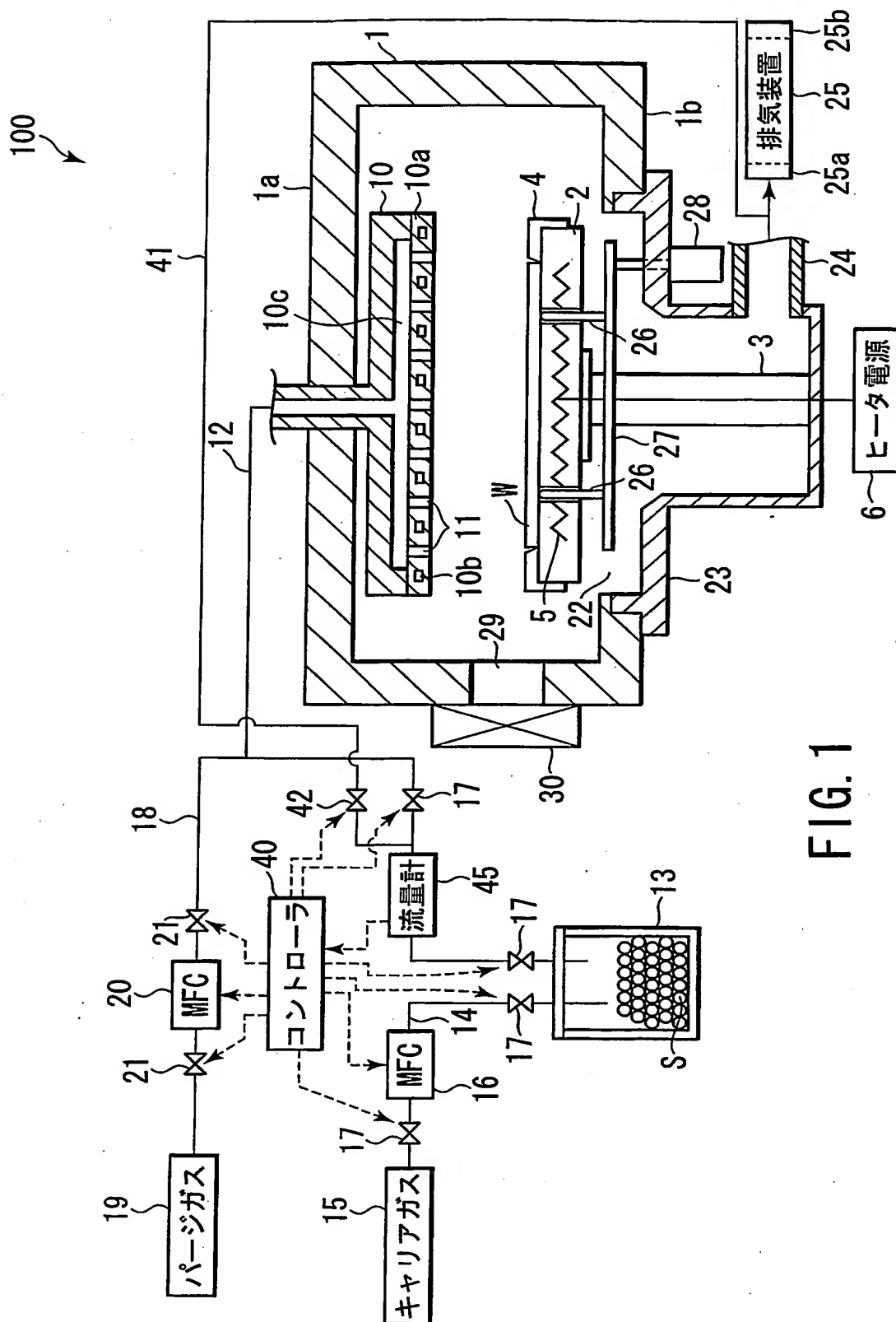


FIG. 1

2/5

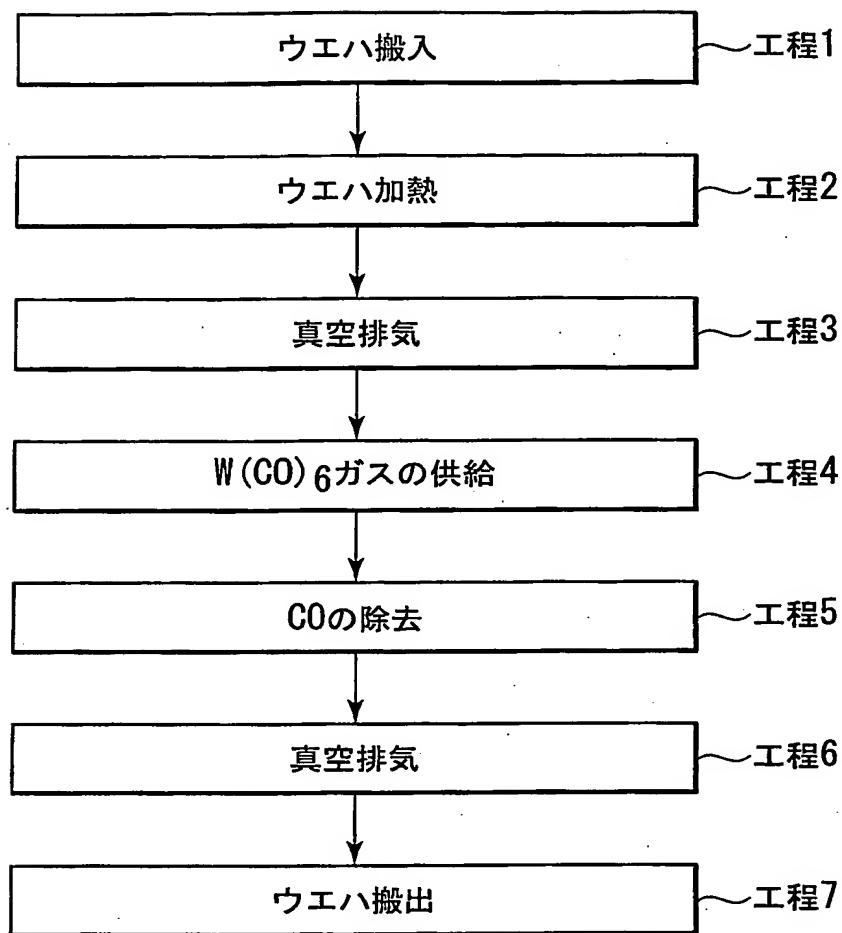


FIG. 2

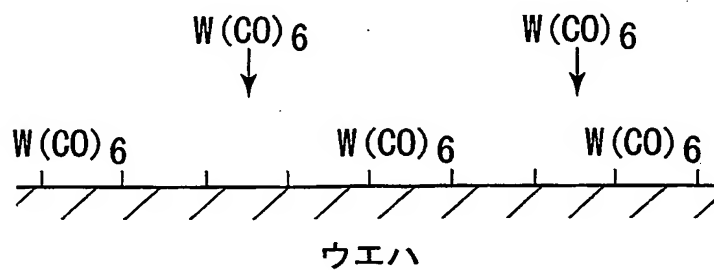


FIG. 3A

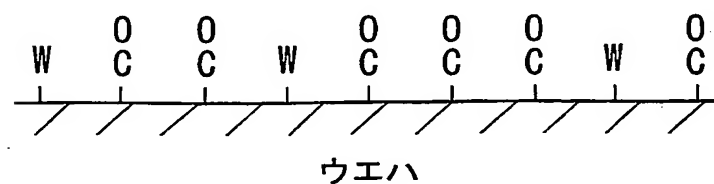


FIG. 3B

3/5

FIG. 4A

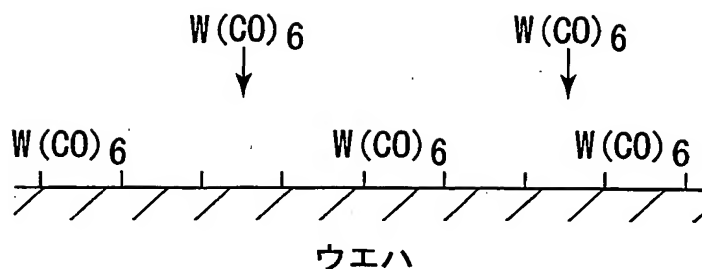


FIG. 4B

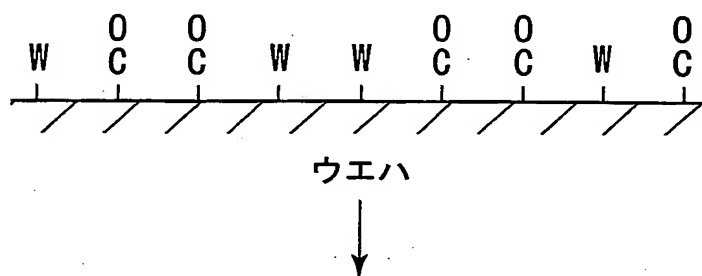


FIG. 4C

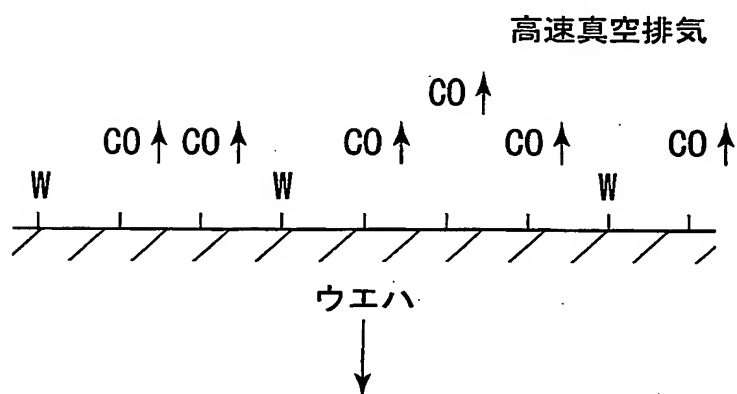
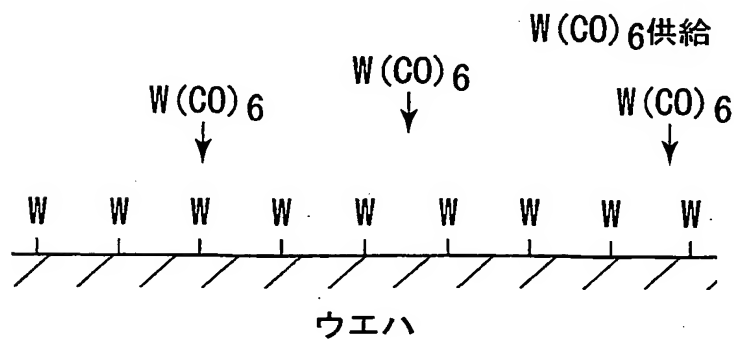


FIG. 4D



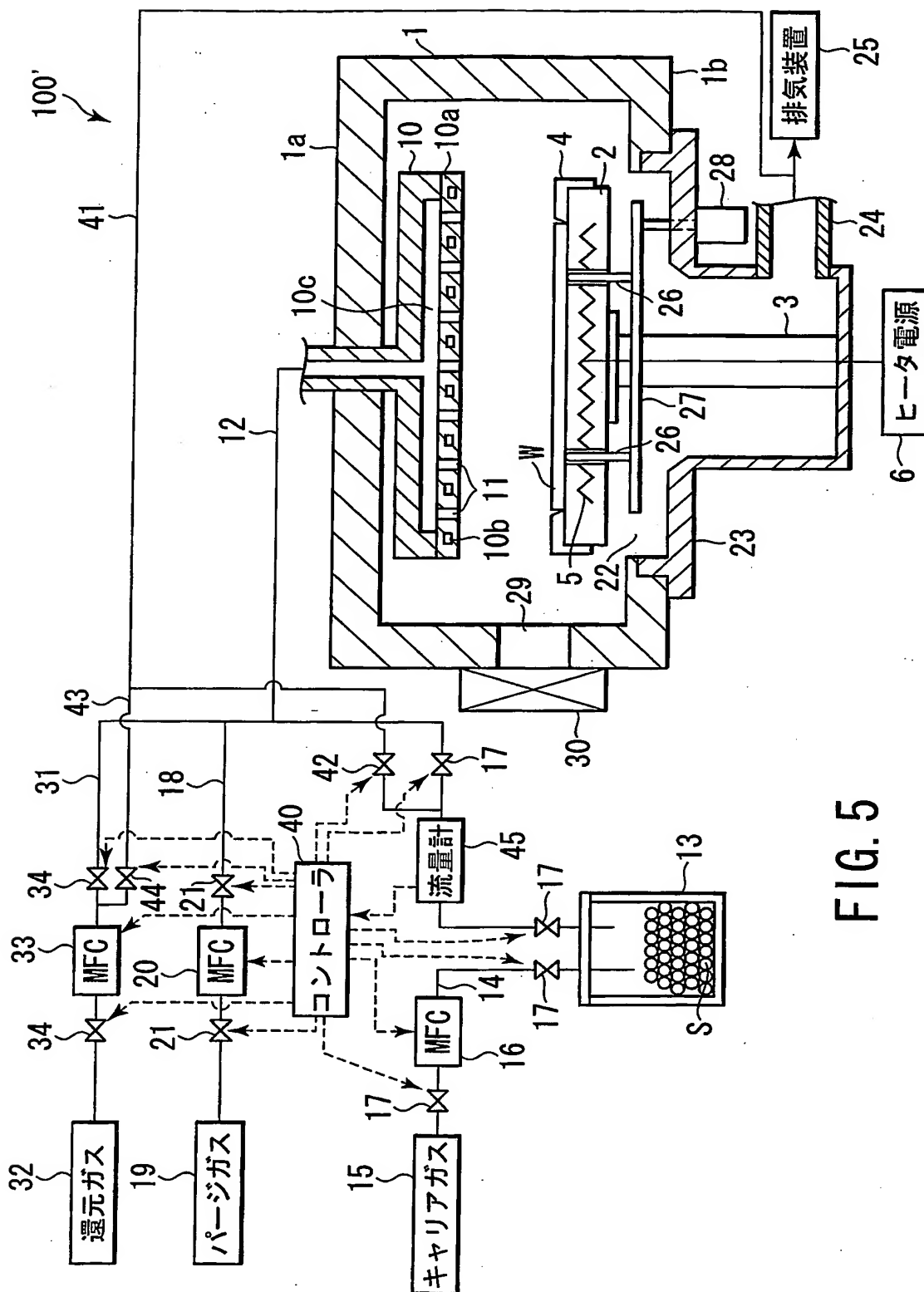


FIG. 5

5/5

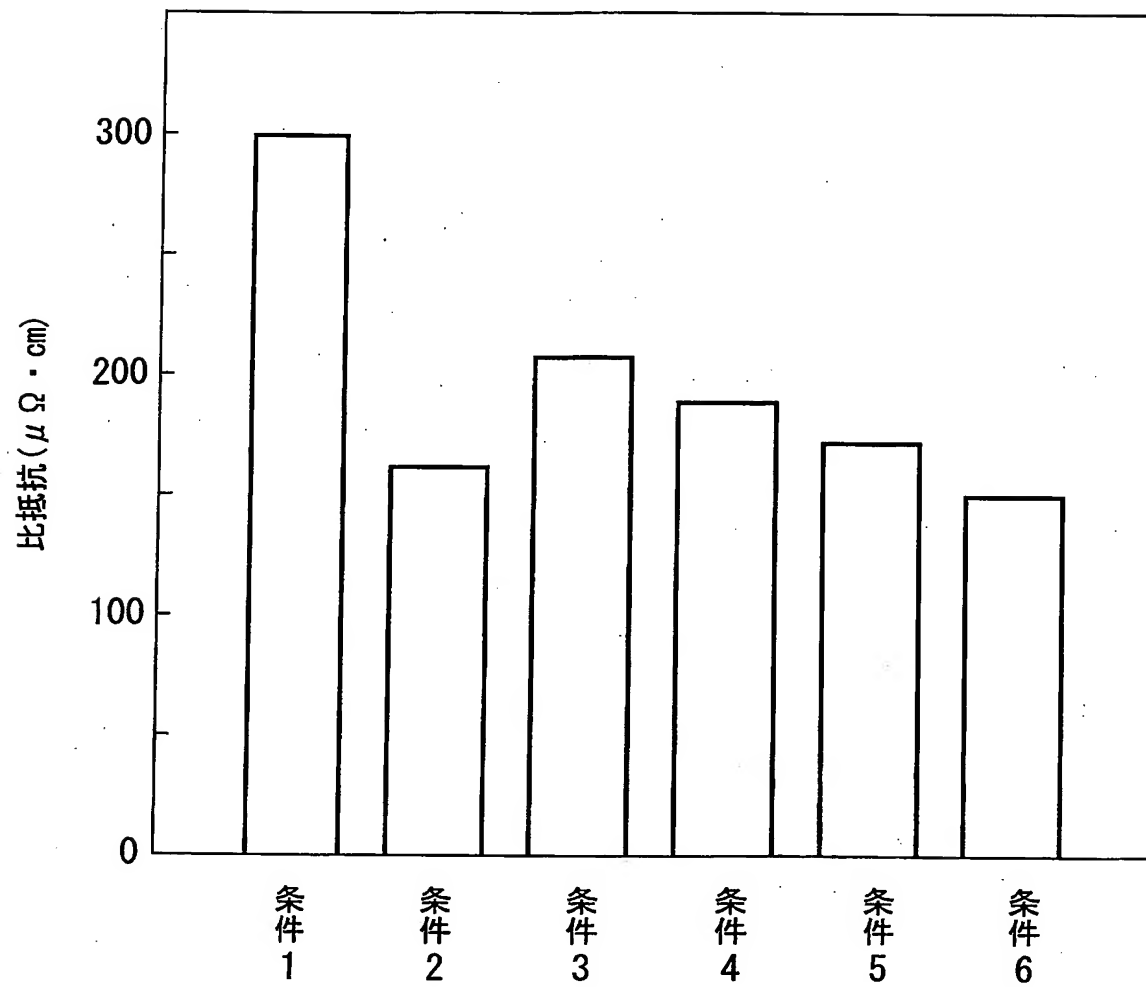


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/14152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C16/16, H01L21/28, H01L21/285

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C23C16/16, H01L21/28, H01L21/285

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-31475 A (Toyota Motor Corp.), 12 February, 1991 (12.02.91), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 36-20703 B1 (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 30 October, 1961 (30.10.61), Full text (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
09 February, 2004 (09.02.04)

Date of mailing of the international search report
24 February, 2004 (24.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C23C16/16, H01L21/28, H01L21/285

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C23C16/16, H01L21/28, H01L21/285

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
JSTPlus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3-31475 A (トヨタ自動車株式会社) 12.02.1991 全文、(ファミリーなし)	1-15
A	JP 36-20703 B1 (沖電気工業株式会社) 30.10.1961 全文、(ファミリーなし)	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 09.02.2004

国際調査報告の発送日 24.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
宮澤 尚之

4G 9278

電話番号 03-3581-1101 内線 3146